

*corresponding to Citation 3*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-275814

(43)Date of publication of application : 09.11.1990

(51)Int.Cl.

A61K 7/02  
C09C 1/34

(21)Application number : 01-096245

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1989

(72)Inventor : MATSUBARA HIROYUKI  
TAKATSU SHOZO  
YOKOYAMA MINORU

(54) COSMETIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cosmetic having excellent safety and stability and containing a colorant consisting of fine chromium oxide pigment completely free from Cr6+ ion.

CONSTITUTION: The objective cosmetic is produced by using a colorant consisting of fine powder of chromium oxide pigment having an average particle diameter of 0.1 to 2 $\mu$ m, containing  $\leq$ 2wt.% of coarse particles of  $\geq$ 5 $\mu$ m diameter and completely free from Cr6+ ion and compounding the colorant to conventional cosmetic components. The fine chromium oxide pigment is the one treated with an organic reducing agent safe to the skin (e.g. ascorbic acid, especially L-ascorbic acid, etc.) and, as necessary, having a surface converted to hydrophobic with an organic silicate compound, higher fatty acid, etc. The hydrophobic treatment is effective in further improving the dispersibility and stability.

English translation of the relevant parts of  
Citation 3 (JP H02-275814 A)

Claims

1. A cosmetic comprising as a coloring agent a fine chromium oxide pigment from which hexavalent chromium ions are completely removed.

2. The cosmetic of Claim 1, wherein the fine chromium oxide pigment is reduced with an ascorbic acid.

3. The cosmetic of Claim 2, wherein the fine chromium oxide pigment is reduced with L-ascorbic acid.

4. The cosmetic of any one of Claims 1-3, wherein the fine chromium oxide pigment has an average particle size of 0.1-2  $\mu\text{m}$ , and contains 2% by weight or less of coarse particles having a particle size of 5  $\mu\text{m}$  or greater.

5. The cosmetic of any one of Claims 1-4, wherein the fine chromium oxide pigment has a hydrophobized surface.

Page 2, line 19 of the lower right column to page 3, line 7 of the upper left column

Exemplary reducing agents include glyoxal, ascorbic acid, and erythorbate. To achieve the above object, ascorbic acid, especially L-ascorbic acid, is preferred.

An amount of the reducing agent for use in the treatment is not particularly limited, as long as it is equal to or greater than an equivalent weight required to reduce hexavalent chromium ions in a chromium oxide pigment; in many cases, the amount is 1.5 to 5 times the equivalent weight.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-275814

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>A 61 K 7/02  
C 09 C 1/34

識別記号

PAS N

庁内整理番号

8413-4C  
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月9日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 化粧品

⑯ 特 願 平1-96245

⑰ 出 願 平1(1989)4月18日

⑱ 発 明 者 松 原 宏 之 東京都国分寺市光町3丁目16番18号

⑲ 発 明 者 高 津 章 造 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社  
内⑳ 発 明 者 横 山 稔 東京都板橋区坂下3丁目36番5号 東邦顔料工業株式会社  
内

㉑ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化粧品

## 2. 特許請求の範囲

(1) 6価クロムイオンを完全に除去した微細な酸化クロム顔料を着色材として含有する化粧品

(2) 微細な酸化クロム顔料はアスコルビン酸で還元処理されたものである請求項1記載の化粧品

(3) 微細な酸化クロム顔料はL-アスコルビン酸で還元処理されたものである請求項2記載の化粧品

(4) 微細な酸化クロム顔料は、平均粒子径0.1~2 $\mu$ mでかつ5 $\mu$ m以上の粗粒部分が2wt%以下である請求項1~3いずれか記載の化粧品

(5) 微細な酸化クロム顔料は、疎水化表面処理されたものである請求項1~4い

## れか記載の化粧品

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は6価クロムイオンを完全に除去して安全性を高める微細な酸化クロム顔料を着色材として含有する化粧品に係る。

(従来技術)

一般に化粧品において、着色顔料は欠くべからざるものであり、その使用目的により、多種の有機系又は無機系の着色材が使用されていることは周知の通りである。

酸化クロムは緑色系の着色材として代表的な無機質顔料であることが周知であり、化粧品への使用も古くから知られている。

この酸化クロム顔料の化粧品への使用において、その安全性や安定性を高めるために、その粒子表面を微細な不定形シリカの連続性皮膜で被覆したものが知られている。(特開昭60-226805号公報)

(発明が解決しようとする問題点)

一般に、顔料は通常水又は有機溶剤に対して不溶であるけれども、ミクロ的に評価すれば、熱や光あるいは供用する際の化学剤（特に酸又はアルカリによる作用）によってかなり変質又は溶解性があることが多い。

化粧品は肌に使用するものだけに特に着色顔料は、他の用途に比較してより厳しい安全性が要求され、それ自体出来るだけ外部刺激に対する抵抗性のあることが望まれる。また、着色顔料は他の素材との配合の如何によっては、触媒的作用で香料を分解したり、保存性を害する場合がある。

他方、化粧品における着色材としては、肌に対して均一かつ伸びがよいものでなければならない。

このようなことから、酸化クロム顔料をみると、通常のもは、再酸化されたり、又は製造の過程で未分解物が残留したりして、6価クロムとして50～400ppm、製法の如何によっては、1000～3000ppmにも及ぶも

のがあり、到底化粧料の着色材として使用するには安全性の点で問題がある。

酸化クロム顔料自体は、極めて安定で、無害な無機顔料であるにも拘らず、上記のような問題があるために化粧料として実用に供されていないのが実情である。

以上の欠点を改良する手段としてまた、不定形シリカ皮膜を被覆する方法があるがシリカの性質上、吸湿性が強く、化粧料における伸びが低下して実用的価値を低くする問題がある。

本発明者らは、叙上の問題に鑑み、鋭意研究したところ、酸化クロム顔料を特殊な還元剤で処理したものが化粧品として安全であるのみならず、優れた着色材であることを知見し、本発明を完成した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、6価クロムイオンを完全に除去した微細な酸化クロム顔料を着色材として含有する化粧料に関する。

以下、本発明について詳説する。

本発明における酸化クロム顔料は微細粒子であることが第一の特徴であるが該粒子には6価クロムイオンが完全に除去されて安全で安定なものになっていることが第二の特徴となっている。

通常、市販されている酸化クロム顔料は粒度分布は1 $\mu$ m以上の粒子を約30%以上含むものであるが本発明においては、平均粒子径が0.1～1 $\mu$ mの範囲にある微細なものである。また多くの場合、一般品は5 $\mu$ m以上のものを15wt%程度含有するが、本発明品は2%以下であり、粒度分布もシャープなものである。

なお、本発明における粒度は、遠心沈降法に基づく粒度分布測定での値をいう。

かかる微細な酸化クロム顔料は、製造の段階で微細化するか、又は通常の酸化クロム顔料粒子を機械的に粉碎して微細化する方法により得ることができるが、本発明は、特に限定する必要はない。

かかる酸化クロム顔料は、前記のとおり、通

常、6価クロムを少量不可避的に含有しており、微細化されたもののほど、この傾向がある。

従って、化粧品用酸化クロム顔料は、完全に6価クロムイオンを除去かつその発生を完全に防止したものでなければならない。

ここで、完全に6価クロムイオンを除去しているか否かは、試料5gを100mlの純水に室温にて分散させた後1時間振とうさせて放置した際の上澄液を原子吸光法又はJISの方法に準拠して分析することにより評価することができ、完全な除去とは、この上澄液中に6価クロムイオンが検出されない状態のものを言う。

かかる酸化クロム顔料は、肌に対し安全な有機還元剤で処理することにより得られる。6価クロムは、アルカリ側で安定であり、6価クロムの還元除去或は発生防止のためには、人体に対して、全く無害であることが実証された酸性還元剤を用いなければならない。

一般に、還元剤としては、例えばグリオキザール、アスコルビン酸、エリソルビン酸等があげ

られるが、この目的のためにはアスコルビン酸、特にL-アスコルビン酸が適切である。

また、かかる還元剤の処理量は、酸化クロム顔料中の6価クロムイオンを還元するに要する当量以上の量であれば特に限定する必要はないが、多くの場合、1.5～5倍当量であればよい。

本発明に係る酸化クロム顔料は、必要に応じ有機シリケート化合物、高級脂肪酸又はその金属塩、その他高級アルコール、油脂、ロウ、ワックス等の炭化水素類を用いてその粒子表面と疎水化処理しておくことにより、一層分散性および安定性を向上させることができる。

有機シリケート化合物としては、例えば、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、N-β(ア

ミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、テトラメチルシラン、ジメチルエチルシラン、トリメチルブチルシラン、トリメチルフェニルシラン、トリエチルプロピルシラン、テトラエチルシラン、テトラブチルシラン等のシラン化合物、ポリジメチルシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、メチルフェニルシロキサン、エーテル変性ポリシロキサン、オレフィン変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、高級脂肪酸変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン等のシリコンオイル等があげられる。

高級脂肪酸としては例えば、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペエニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リグノセリン

酸、セロチン酸等であり、それらの金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム又は亜鉛の塩類であり、油脂類としては、例えばオリーブ油、アーモンド油、落花生油、ヒマシ油、ヤシ油、綿実油、パーム油、ゴマ油等であり、ロウ類としては、例えばミツロウ、カルナバロウ、ケイロウ等であり、高級アルコールとしては例えばセタノール、ステアリルアルコール、ラノリンアルコール、パチルアルコール、ヘキサデシルアルコール類であり、炭化水素としては、例えばスクワラン、スクワレン、流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、オゾケライト、マイクロクリスタリンワックス等であり、エステル類としては、イソプロピルミリスเตート、イソプロピルパルミステート、ミリスチルセチレート、庶糖脂肪酸エステル、ミリスチルパルミテート、ステアリン酸エチル、エチレンジグリコールジステアレート等があげられる。

本発明に係る酸化クロム顔料は、驚くほど化

学剤に対して、安定であり、かつ弱酸性であるため、肌に対して全く安全性を保證することができる。

従って、その使用に当っては、通常の化粧品における着色材と同様であり、単独又は他の着色材と併用して適宜所望の色調に調整して、安心して用いることができる。

#### [実施例]

以下本発明につき具体的に実施例にて説明する。

#### 調製例 1

平均粒子径0.4μm、5μm以上が1wt%以下の微細酸化クロム顔料100重量部にエチルアルコール5重量部にL-アスコルビン酸0.1重量部を溶解した液を添加して、ヘンシェルミキサーにて10分間加熱混合して6価クロムイオンの除去及びエチルアルコールを揮散処理をした。

この処理粉末5gを純水100mlに分散して室温にて1時間攪とう後、上澄液を測定した

ところ、原子吸光法ではCrが検出されず、完全に除去されていた。尚、未処理の酸化クロム粉末につきジフェニルカルバジットを発色剤とする吸光光度法で定量した結果、340ppmのCr<sup>5+</sup>を含有していた。

#### 調製例 2

上記で得られた酸化クロム顔料100重量部にメチルヒドロジェンポリシロキサン3重量部をエチルアルコール18重量部に溶解した液を添加して充分混練して均一化する。これを室温で24時間風乾してエチルアルコールを除いた後、130℃で3時間焼付処理してオルガノシリコン処理した酸化クロム顔料を得る。

#### 実施例 1 クリーム状ファンデーション

タ ル ク	15.0重量%
セリサイト	10.0
A 酸化チタン	3.0
酸化クロム(調製例2)	0.8
黄色酸化鉄	1.0
流動パラフィン	15.0

Aをヘンシェルミキサーで混合した後、Bを加熱して均一化したものをAの混合物に添加し、次いでCを添加して充分混合してアイシャドー化粧品を得る。このアイシャドーはのびがよく、使用感が良好であった。

#### 実施例 3 ほお紅

セリサイト	30.0重量%
ナイロンパウダー	10.0
タ ル ク	20.0
A 二酸化チタン	3.0
酸化クロム(調製例1)	0.5
褐色酸化鉄(弁柄)	2.0
N-ラウロイル-L-グリシン	
マグネシウム	7.2
メチルポリシロキサン	12.0
ミリスチン酸イソプロピル	4.0
B ラノリン	2.0
スクワラン	2.8
C 香料、防腐剤	適量

Aをヘンシェルミキサーで混合した後、Bを

エチレングリコール	2.0
B エチルアルコール	15.0
水	残部
C 香料、防腐剤	適量

Aをブレンダーにて均一に混合した後、Bを添加して更に均一に混合する。次いでCを前記混合物に添加して均一な混合物として化粧品を得る。

#### 実施例 2 アイシャドー

真珠顔料	30.0重量%
タ ル ク	28.0
A 酸化クロム(調製例1)	2.0
黄色酸化鉄	1.5
黒色酸化鉄	0.5
セリサイト	20.0
メチルポリシロキサン	5.0
B ミリスチン酸イソプロピル	5.0
流動パラフィン	5.0
ラノリン	1.0
C 香料、防腐剤	適量

加熱して均一化したものをAの均一混合物に添加し、次いでCを添加した後、充分混合してほお紅化粧品を得る。

#### 実施例 4 ルージュ

セリサイト	10.0
二酸化チタン	23.0
カ オ リ ン	10.0
A 酸化クロム(調製例2)	3.5
赤色顔料(有機系)	5.5
固形パラフィン	5.0
活 性 剤	1.3
流動パラフィン	20.0
メチルポリシロキサン	10.0
B ワ ッ ク ス	8.0
カルナバロウ	0.7
セ レ シ ン	2.5
C 香料、防腐剤	適量

上記A、B、Cの各原料を実施例3と同様の操作にて混合したのち、成形してスティック状のルージュを得る。